

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑥ 公開特許公報 (A) 平2-287251

⑦ Int. Cl.⁹
G 01 N 27/41

識別記号

厅内整理番号

⑧ 公開 平成2年(1990)11月27日

7363-2G G 01 N 27/46
7363-2G325 D
L*

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑨ 発明の名称 空燃比測定用検出器

⑩ 特 願 平1-107647

⑪ 出 願 平1(1989)4月28日

⑫ 発明者 金丸 昌敏

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑫ 発明者 原田 武

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑫ 発明者 河野 順臣

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑫ 発明者 市川 範男

茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内

⑫ 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑬ 代理人 弁理士 小川 勝男

外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

空燃比測定用検出器

2. 特許請求の範囲

1. 薄膜イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質粒子の内外面に多孔質の薄膜状の電極を設け、前記固体電解質粒子の外側の電極を多孔質の電気絕縁性金属酸化物からなるガス放散剤で覆い、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電解質粒子が置かれる封閉気室内酸素をイオン化し、かつ前記固体電解質粒子内部に放出させ、該イオンの流量に対する限界電流値を求めることにより空燃比を測定する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の全表面を覆うべきガス放散剤を、多孔質ガラスにより形成したことを特徴とする空燃比測定用検出器。

2. 特許請求の範囲第1項記載のものにおいて、多孔質ガラスの構造は3次元的に連続網孔であることを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 特許請求の範囲第1項および第2項記載のものにおいて、多孔質ガラス層の平均孔径は20nm~60nm、厚さが120μm以下であることを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 発明の詳細な説明
【実施上の利用分野】
本発明は、空燃比測定用検出器に係り、特に、内燃機関の制御に用い、低空燃比(リッチ領域)から高空燃比(リーン領域)までの空燃比に応じて使用に好適な空燃比測定用検出器に関するものである。

【従来の技術】
一般に、空燃比測定用検出器を用いた自動燃焼システムは、燃焼ガス中の酸素や未燃ガスの濃度を測定することにより燃焼状態を把握し、燃料すなわちガソリンの供給量と空気量を制御する観点に情報をフィードバックし、空気とガソリンとの組合せすなわち空燃比A/Fを制御するのである。なお、このための手段として代表的なのが、空気中の酸素がガソリンとともに燃率

よく反応する空燃比が理論空燃比($A/P = 14.7$)である。

従来、理論空燃比を検出するストイクセンサ、あるいは理論空燃比以上の領域の空燃比を検出するリーンセンサとしては、ガス試験層がマグネシアスピネル粉末を用いたプラズマ焼結により $50 \sim 450 \mu\text{m}$ の厚さで形成されており、その気孔率は約 $5 \sim 10\%$ 、平均気孔径では水銀ボロシメータによる測定で約 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の性質を有するものであつた。

自動車の燃焼効率を高めるためには、燃料が多い低空燃比の領域(リッチ領域という)から燃料が比較的少ない高空燃比の領域(リーン領域という)まで幅広い領域にわたって、すなわちワイドレンジに空燃比を制御する必要がある。

ところが、リッチ領域の空燃比を測定するためには、上述した従来のガス試験層より試験抵抗を大きくする必要がある。その理由は、第3図ないし第5図を参照して説明する。

第3図は、排ガスの空燃比とガス成分との関係

を示す図面、第4図は、一般的な限界電流式空燃比測定用検出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電気特性と関係を示す図面である。

第3図に示すように、空燃比が理論空燃比よりも大きい領域、すなわちリーン領域では、排ガス中の成分はほとんど酸素(O_2)であり、余剰ガスである一酸化炭素(CO)、ハイドロカーボン(H_2)、水素(H_2)はきわめて微量である。

この場合、 O_2 は、第4図で示されるように、ガス試験層3を通して外側の反応電極2上で触媒反応によりイオン化し、酸素イオン O^{2-} は固体電解質1を通り大気側へ移動する。この間、ガス試験層を通過する O_2 を体積させる必要がある。ここで前述とは、ガス試験層を通過する O_2 の流れにコンダクタンスを与えることを意味する。このガス試験層3にはある程度の総面積が要求される。反応電極2上に到達した O_2 は、前述のようにイオン化するが、空燃比によって排ガス中の酸素濃度が異なるため、出力としては第5図に示すように、それぞれの空燃比 A/P に対応した限界電流

値を有する特性を示す。

第5図では、横軸に電極間電圧 V をとり、縦軸にポンプ電流 I_p (mA)をとつて、それぞれの空燃比 A/P に対応して、ポンプ電流が一定となる実線をもつて限界電流値を示している。

この限界電流値は次の理論式(1)で表わされることが知られている。

$$I_{p0} = \frac{4F}{RT} \frac{S}{s} - \sum a_i D_i P_i \quad \cdots (1)$$

F : フララデー定数

R : 気体定数

T : ガスの絶対温度

S : ガス試験層の空孔の等価断面積

s : ガス試験層の厚さ

a_i : 腐食定数

D_i : 分子の拡散係数

P_i : ガス分圧

この(1)式における各項の値により第5図の限界電流値が定まるのであるが、各定数をまとめて示すと(1)式は(2)式のように表わされる。

$$I_{p0} = C - \frac{P}{s} \quad \cdots (2)$$

C : 定数

すなわち、限界電流 I_{p0} は、ガス試験層の総面積に相当する空孔の等価断面積 S とガス試験層厚さ s によって決まるものである。

ガス試験層の厚さ s が大きいと、限界電流 I_{p0} は低くなるが、あまり大きいと応答性や耐久性に影響するため、ある厚さ以下にしなければならない。そこで、限界電流 I_{p0} はガス試験層の空孔の等価断面積 S に左右されることとなり、 S が小さいほど、すなわちガス試験層が緻密であるほど、 I_{p0} は小さくなり、リッチ領域での検出制御に有利となるものである。

リッチ領域では、第3図に示すように排ガス中の酸素濃度は少なく、余剰ガスの CO 、 H_2C 、 H_2 が多い。したがつて、第4図の中のガス試験層3にはこれらの余剰ガスが通過し、酸素イオン O^{2-} はリーン領域の場合とは逆に大気側から固体電解質1を通り、外側電極2上で余剰ガスと反応す

こととなる。ところが未燃ガス成分、分子の大きさは、燃素分子よりもはるかに小さいため、ガス放散層を通過する量を従来のガス放散層では体積することができず、リツチウムの制御ができなくなる。すなわち、リツチウムの制御を行うためには、未燃ガスの放散を伴う緻密な細孔を有するガス放散層が必要となる。

こうした点を考慮し、ガス放散層をプラズマ焼付法を用いて密度の異なる2層構造とすることが例えば、特開昭53-116895号公報に記載されている。この技術ではプラズマ焼付法で、マグネシアスピニルを第1層は粗に300μm、第2層は密に2μmの厚さに形成している。

また、¹「²プラズマ焼付法以外のガス放散層形成技術として、³例えば特開昭58-195541号公報に記載されている。この技術では、⁴気孔率を5~11%、平均細孔径を500~1000 nmのセラミックフィルタでガス放散層を形成している。また、フィルタの内部が200~1000 μmに形成してある。

めになされたもので、前述のガスの放散機能を有する多孔質ガラスを用いて形成したガス放散層、より詳しくは酸化シリコン系ガラスを主成分とした骨格を備え、気孔率および平均細孔径の選定が容易で、耐熱性に優れ、かつ、応答性が高く、リツチウム領域からリツチウム領域まで広範囲に適用しうる、生産性の良い空燃比測定用検出器を提供することをその目的とするものである。⁵

(問題を解決するための手段)

上記目的を達成するためには、本発明に係る空燃比測定用検出器の構成は、燃素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電離質粒子の内外側に多孔質の導電状の電極を設け、該電極固体電離質粒子の外側の電極を多孔質の電気絶縁性金属酸化物からなるガス放散層で形成し、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電離質粒子が置かれる非燃気中の燃素をイオン化し、かつ前記固体電離質粒子内部に放散させ、燃素イオンの流量に対する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の金属酸化物を用うべきガス放散

(発明が解決しようとする問題)

上記 前記技術は、ガス放散層の厚さや組成をと、耐熱性、生産性、あるいは応答性との関係について記述されておらず、前記技術では、外側の層で厚い層が冷熱サイクルによってクラックを生じるという問題があつた。さらに、プラズマ焼付法を用いているので生産コストが高く、組成をの制御について記述されていなかった。

また、後者の技術ではガス放散層に酸化アルミニウム(アルミナ)もしくは酸化ジルコニア(ジルコニア)などの通気細孔セラミックフィルタを用いているが、セラミックフィルタの組成の記述があいまいである。さらに固体電離質粒子とセラミックフィルタとは個別に製造し、次工程で固体電離質粒子に多孔質焼結接着剤によって接合されている。これは生産性について記述されておらず、リーン領域の空燃比を主に制御するものであるため、リツチウム領域の空燃比を制御する点で記述されていない問題点があつた。

本発明は、上記前記技術の問題点を解決するた

めを、多孔質ガラスにより達成したものである。

より詳まじくは、多孔質ガラスの骨格の成分は酸化シリコンを主成分としたものである。

なお付教すると、上記目的は多孔質ガラス、骨格の成分に酸化シリコン以外の電気絶縁性金属酸化物を少量添加することによつても達成できる。

前述には多孔質ガラスのガス放散層は平均細孔径が20 nmから680 nm、厚さが120 μm以下に形成するとよい。

(作用)

上記のように構成された空燃比測定用検出器においては、プラズマ焼付およびセラミックフィルタを用いず、細孔が均一な多孔質ガラスによりガス放散層を形成しているので、そのガス放散層は薄いにもかかわらず気孔率が小さくて十分なガス放散体積機能を発揮する。

この層を薄くしたことにより、ガス放散層全体の厚さが薄くなり、固体電離質粒子との熱膨脹係数の差による熱ひずみの発生が少くなり、クラックが発生しにくくなるとともに応答性、生産

性が向上する。

本発明は前述のように、プラズマ隔離およびセラミックフィルタを用いず、多孔質ガラスをガス試験用に適用したことを特徴としたものであるが、従来技術として多孔質ガラスをガスの分離に用いた例である。

例えば複数と工業、5月号(1978)の第103頁に記載されている。これは、酸化水素を触媒上で分解した後、多孔質ガラス膜を用いて水素を優先的に透過させ、水素を製造している。

しかし、上記、水素分離用多孔質ガラス膜は平均細孔径が5~20nmであり、本発明の平均細孔径は20~60nmであることから細孔径が異なる全く別の性質を有するガス試験用である。両者の違いとしては前者が水素だけを分離するのに対し、後者は酸素、水素および一酸化炭素を試験・検査に用いている。

さらに、前者はガスの分離に適用しているのに対し、後者(本発明)は検出器に適用している。また、従来技術に多孔質ガラスを検出器(センサ

ー)に用いた例はない。

このように空気比測定用検出器のガス試験用に細孔が一を連続孔を有する多孔質ガラスを用いた本発明は従来例とは全く異なる独自のものである。

(実施例)

以下、本発明の各実施例を第1、2図および、第6図ないし第8図を参照して説明する。

まず、ガス試験用に関する一実施例を第6図を参照して説明する。

第6図は、本発明の一実施例に係る空気比測定用検出器のガス試験用を示す要部断面図で、この検出器は自動車の制御に用いられる。

第6図において、1は、陰離イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質粒子(以下単に固体電解質という)で、本例では、この固体電解質1は酸化イットリウム(イットリア)を固溶させることにより部分安定化させたジルコニアである。2(2a、2bの総称)は、固体電解質1の内外面に白金メッシュされた多孔質の薄膜状の反応電極で

ある。外側の反応電極2bは、先の理論式(1)における特性に影響を及ぼす空孔断面積Sに因るため、白金メッシュの網、マスキングにより精度良く形成されている。

3は、外側の反応電極2bを覆うように形成した電気絕縁性金属酸化物からなるガス試験用、4はリード電極、5は、固体電解質1を加熱するためのヒータである。

より詳しくは、外側の反応電極2bにつながるリード電極4は、同時にマスキングした白金メッシュにより形成され、排気ガスとの反応を完全に遮断するため緻密なガラス絶縁層6で覆われている。この外側にガス試験用3が多孔質ガラスにより形成される。そこで、その多孔質ガラスの材質は酸化シリコンを主成分とした $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスが好適で、 Al_2O_3 および ZrO_2 などの成分を混入させても良い。

次に、第7図は、本発明の他の実施例に係る空気比測定検出器のガス試験用を示す要部断面図である。圖中、第6図と同一符号のものは同等部分

であるから、その説明を省略する。

第7図の実施例が、第6図の実施例と異なるところは、ガス試験用3Aの構成状態である。ガス試験用3Aは、必ずしも固体電解質1の外側の金属領域を被覆する必要はなく、少なくとも外側の反応電極2bの金属面を被覆していれば、本発明の目的は達せられる。

上記第6、7図の実施例における多孔質ガラス形成法について具体的に説明する。

最初に多孔質ガラスの原材料である SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O などを調合し、1200~1400℃の温度で溶解した後、800~1000℃の温度で固体電解質粒子にダイシビング法を用いて形成し、冷却した。その後、550~700℃の温度で2~48時間熱処理すると分相現象が起り、 SiO_2 を主成分とする相とそれ以外の酸化物すなわち $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ を主成分とする相とに分離する。上記分相現象には通常、二つの型があり、一方は核生成成長の過程をとる球形型と主にスピノーダル分相による絡み合い型がある。

本発明の多孔質ガラスは酸ガスなどを吸収・排泄しなければならないため、構み合ひ構造をとることが必要である。この分相を生じさせる際の熱処理温度および時間を選定することによって、多孔質ガラスの細孔径を調整することが可能である。

次に、溶出処理として90℃の硫酸に5~50時間保持し、 $B_2O_3-Na_2O$ を主成分とする相を溶出した。これは SiO_2 を主成分とする相は酸に不溶性であるのに対し、 $B_2O_3-Na_2O$ を主成分とする相は酸に可溶性であるためである。その結果、 SiO_2 を主成分とする相だけが骨格として残り、多孔質ガラスを形成する。

この時、溶出に使用される酸としては硫酸のみならず硝酸、塩酸もしくはそれらの混合液を用いても良い。

さらに上記溶出時にゲル状物質が細孔内に残存している場合があるため、洗浄処理を行うことが好ましい。この洗浄処理はアルカリ水溶液を用いて、超音波を用いて効力を与えながら0.5~15

時間行うと良い。

前記、多孔質ガラスの成法の他の構成プロセスとして、多孔質ガラスの原材料を調合、溶解した後、静置熟成液を形成する。次に前記、熟成液に硫酸ジエチレンクリコールモノエチルエーテルなどの溶剤を調合し、十分、搅拌させる。こうしてできた分散液に担子にディンピングし、自然乾燥させたのち、分相・溶出・洗浄処理を行い、多孔質ガラスを形成した。なお、分散液の調布方法としてはディンピング法に限らず、ハケ塗り法、スプレー法、スピンドル法など、様々な方法が用いられる。

さらに、多孔質ガラスの前記原材料の成分は、 $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ が基本組成であるが、この他の成分として、 Al_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , ZnO , CaO , Ga_2O_3 などの成分を少量添加しても、構み合ひ構造の分相が可能で、平均細孔径が20nm~60nmの範囲に入つていればかまわない。

次に、このようにして担子上に形成した本発明

の多孔質ガラスの詳細図を第8図に示す。

固体電解質1上に形成した多孔質ガラスは SiO_2 を主成分とする相10と細孔11が構み合ひ構造になつてある。実際の多孔質ガラスのガス接触層は3次的な構み合ひ構造であり、細孔分布は狭く、微細な細孔を有している。

上の実施例のガス接触層では、従来のプラズマ導射膜およびセラミックフィルタを多孔質ガラスを用いて形成することにより、コストの低減のみならず、膜厚が薄くなり熱ひずみに対する耐久性および応答性が向上した。また、特性のはらつきも減り、歩留りが向上した。

次に、このようなガス接触層を有する限界電流式空燃比測定用検出器の全体構成および出力特性について第1図および第2図を参照して説明する。

第1図は、本発明の一実施例に係る限界電流式空燃比測定用検出器の断面図、第2図は、第1図の検出器によつて得られる出力特性図である。

第1図において、固体電解質1は検体5に固定されている。検体5の先には、各実施例で説明し

た気化ガス試験部3を供給ガス中の不純物から保護するための外筒7が備えられており、また、固体電解質1の内部には担子を600~700℃に加熱し担子材質のジルコニアを電解質を含めるためのヒータ6が内蔵されている。さらに、内側反応電極2a、外側の反応電極2b、ヒータ6それぞれ電気的信号の取り出しや電圧を印加するためのリード線9a, 9b, 9cが接続されている。

このようにして製作された限界電流式空燃比測定用検出器を自動車の供給管に取付け、ヒータ6を通電して担子本体の固体電解質1を約700℃に加熱して担子に電圧を印加していくと、本実施例の空燃比測定用検出器の出力特性は、第2図に実線で示す出力電圧Vのように理論空燃比($A/P = 14.7$)よりリッチ領域までリニア、出力として空燃比を検出できることになる。従来の検出器での特性は破線で示すようにリッチ領域では $A/P = 12$ までの検出しかできず、より燃料濃度の高いリッチ領域では出力が急減するという

不具合のあつたものが大幅に改善されている。

これにより運転性に悪き換えると、平地での通常走行（40～60 km/h）ではリーン領域制御で経済運転となり、山間道路などの走り板走行ではリッチ領域制御で出力が向上し、全体として運転性が改善されることになる。

また、燃焼センサ（ストイクセンサ）で3元フィードバック制御（排ガス中のCO, HC, NO制御）を行なっている現行エンジンでは、コールドスタート時や、急加速時には、空燃比A/Fが9程度までリッチになる場合があるため、本実施例による空燃比固定用検出器は、リーンバーンエンジン（高空燃比、希薄燃焼制御用エンジン）のみならず、現行のエンジンにおけるワイドレンジ空燃比制御にも使用可能となり、燃費の向上、運転性の向上、さらには安全性の向上等に有効となる普及効果がある。

このように、本発明は、燃料噴射制御に用いる空燃比固定用の検出器に係り、特に検出素子のガス試験層に特徴があり、細孔が比較的均一な多孔

気ガラスをガス試験層として用いたことに発明のポイントがある。

【発明の結果】

本発明によれば、最適なガスの採取・導通機能を有する多孔質ガラス・ガス試験層を備え、燃焼性に優れ、かつ応答性が良く、リーン領域からリッチ領域まで広範囲に適用しうる、性能の良い空燃比固定用検出器を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

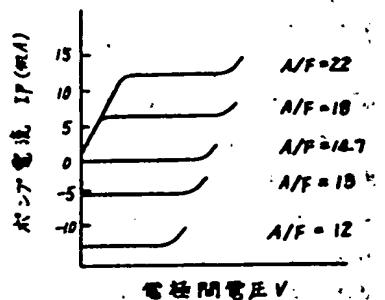
第1図は、本発明の一実施例に係る環界電流式空燃比固定用検出器の断面図、第2図は、第1図の検出器によって得られる出力特性図、第3図は、排ガスの空燃比とガス成分との関係を示す図、第4図は、一般的な環界電流式空燃比固定検出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電気特性との関係を示す図、第6図は、本発明の一実施例に係る空燃比固定用検出器のガス試験層を示す要部断面図、第7図は、本発明の他の実施例に係る空燃比固定用検出器のガス試験層を示す要部断面図、第8図は、本発明のガス試験層の構造を示す

寸法部断面図である。

1…固体電解質、2a…内側の反応電極、2b…外側の反応電極、3, 3A…ガス試験層、10… SiO_2 を主成分とする相、11…細孔。

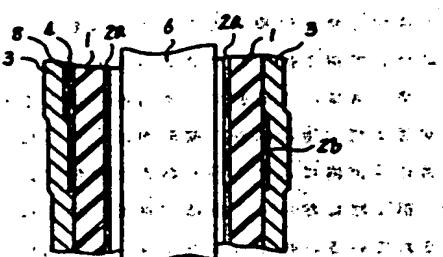
代理人弁理士 小川勝男

第5図

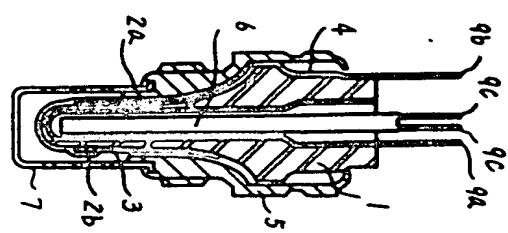


電極間電圧V

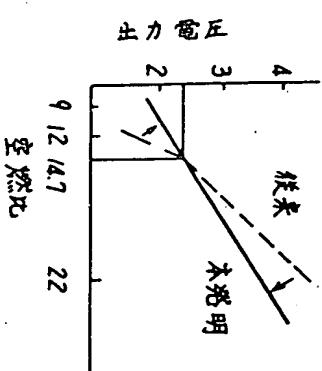
第6図



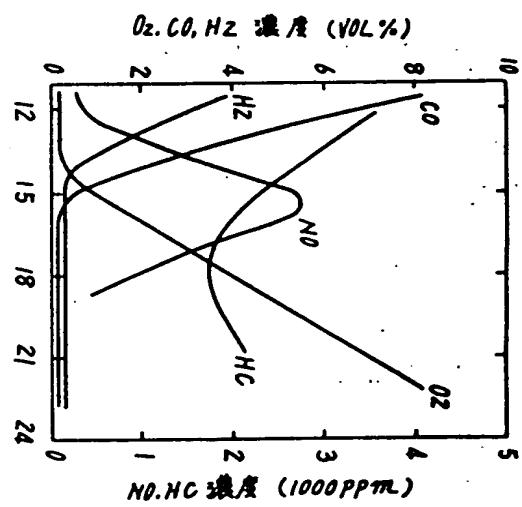
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

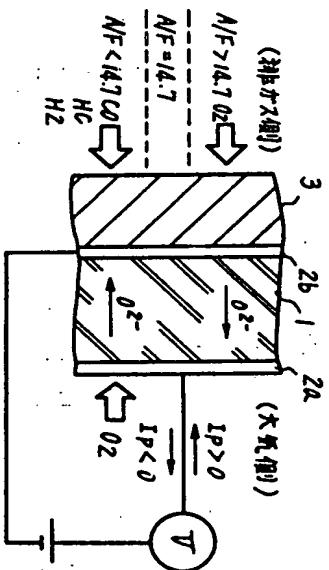


図 7 図

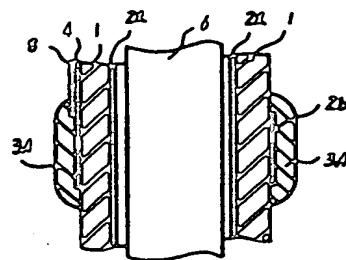
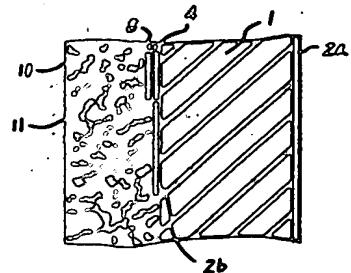


図 8 図



10--土壤保持装置
11--砂

第1頁の範囲

⑤Int.Cl.⁰ 類別記号 延内整理番号
// F 02 D 35/00 368 B 8109-3G

⑥発明者 上野 定一 滋賀県守山市大字守山2520番地 株式会社日立製作所佐和
工場内